

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-073138

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl. G09F 9/30
C09K 11/83
H01J 11/02
H01J 17/04
H01J 61/44

(21)Application number : 09-233613

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.08.1997

(72)Inventor : SUZUKI TERUKI
SHIIKI MASATOSHI
OKAZAKI CHOICHIRO

(54) RED LIGHT EMITTING PHOSPHOR, AND PLASMA DISPLAY DEVICE AND NOBLE GAS DISCHARGING LIGHT EMITTING DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a plasma display device high in light emitting efficiency and luminance, and good in color purity, by specifying color difference from a chromaticity point of a light emitting color in a red light emitting substance.

SOLUTION: In the red light emitting phosphor which emits light under excitation by ultraviolet rays being a main constituent and is expressed by a composition formula $(Y_{1-a-b}Gd_aEu_b)(PcV_{1-c})O_4$ (where $0 < a \leq 0.9$, $0.03 \leq b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.95$), the difference from the chromaticity point of the light emitting color is ≤ 0.035 , in a color difference comparison using a red color original point ($x=0.67$, $y=0.03$) as a reference in a NTSC system on a UCS chromaticity coordinate is used. In such a manner, the phosphor having higher light emitting efficiency is obtained by specifying the ratio of phosphorus and vanadium and Eu concentration, and especially by combining Ln with Y and Gd and also specifying the concentration range of Gd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-73138

(43)公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51)Int.Cl.⁴

G 0 9 F 9/30
C 0 9 K 11/83
H 0 1 J 11/02
17/04
61/44

識別記号

3 6 2
C Q A

F 1

G 0 9 F 9/30
C 0 9 K 11/83
H 0 1 J 11/02
17/04
61/44

3 6 2

C Q A

Z

N

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-233613

(22)出願日

平成9年(1997) 8月29日

(71)出願人

000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者

鈴木 輝喜

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者

椎木 止敏

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者

岡▲崎▼ 暢一郎

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人

弁理士 小川 勲男

(54)【発明の名称】 赤色発光蛍光体およびそれを用いたプラズマ表示装置、希ガス放電発光装置

(57)【要約】

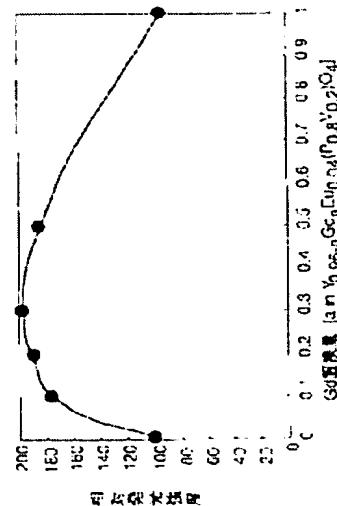
【課題】 紫外線を主成分とする励起下で発光する赤色発光蛍光体の発光効率、輝度および色純度を改良する。

【解決手段】 組成式(Y1-a-b6daEub)(PcVI-c)04

ここで、 $0 < a \leq 0.9$ 、 $0.03 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 < c \leq 0.95$

かつ、UCS色度座標上におけるNTSC方式の赤色原点($x=0.67$, $y=0.33$)を基準とした色差比較において、発光色の色度点との色差が0.035以下である赤色発光蛍光体により解決できる。

【効果】 発光効率、輝度が高く色純度の良いフ・ラスマ表示装置、希ガス放電発光装置を実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紫外線を主成分とする励起下で発光する組成式

(Y1-a-bGdaEub)(PcV1-c)04

ここで、 $0 < a \leq 0.9$

$0.03 \leq b \leq 0.6$

$0 < c \leq 0.95$

で表される赤色発光蛍光体であって、UCS色度座標上におけるNTSC方式の赤色原点($x=0.67, y=0.33$)を基準とした色差比較において、上記赤色発光蛍光体の発光色の色度点との色差が0.035以下であることを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項 2】 請求項 1において、上記色差は0.033以下であることを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項 3】 請求項 1において、上記色差は0.025以下であることを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項 4】 請求項 1乃至3のいずれか一項に記載の赤色発光蛍光体で表示ハネルの赤色蛍光膜を構成していることを特徴とするフ・ラスマ表示装置。

【請求項 5】 表示ハネルの青色蛍光膜を構成する青色発光蛍光体は2価ユーロビウム付活アルミン酸ハリウム-マクネシウム蛍光体

または希土類燐・ハナジ"ン酸塩蛍光体であり、緑色蛍光膜を構成する緑色発光蛍光体は2価マンガン付活アルミン酸ハリウム

および、または2価マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体であり、赤色蛍光膜を構成する赤色発光蛍光体は請求項 1乃至3のいずれか一項に記載の蛍光体であることを特徴とするフ・ラスマ表示装置。

【請求項 6】 請求項 1乃至3のいずれか一項に記載の赤色発光蛍光体で蛍光ランプの赤色蛍光膜を構成していることを特徴とする希力"ス放電発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は真空紫外領域にある希力"ス共鳴紫外線により励起されて赤色に発光する蛍光体およびこれを蛍光膜として備えたフ・ラスマ表示装置および希力"ス放電発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 フ・ラスマ表示装置は希力"スを含む微小放電空間での良クロー領域で発生する短波長紫外線（希力"スとしてキセノンをを用いた場合は、その共鳴線は147nmにある）を励起源として当該放電空間内に配置した蛍光体を発光させることによりカラー表示をする方式から成る。この力"ス放電セルの構造は、例えば「カラーPDP技術と材料」/(株)シー・エム・シー発行)に記載されている如きものである。また、希力"ス放電蛍光ランプを備えた希力"ス放電発光装置は、蛍光体の励起源として水銀蒸気共鳴線253.7nmより波長の短い希力"スの共鳴線等を用い、その短波長限界はヘリウム共鳴線58.4nmである。この種蛍光ランプの一例として、液晶表示装置に用いられるバックライト光源としての平面型蛍光ランプが知られている。これは、キセノン誘電体

ハ"リア放電を利用したランプである(テレビ"ジョン学会予稿集H

8.2.21 IDY96-54, p.7)。

【0003】 以上のようなフ・ラスマ表示装置および希力"ス放電発光装置に用いられる蛍光体の有すべき条件を検討した結果、本発明者等は先に、希土類を主成分とする燐・ハナジ"ン酸塩系蛍光体が好適である事を見出した(特公昭57-352号公報, 特公昭57-353号公報)。

【0004】

【課題を解決しようとする課題】 現在カラーフ・ラスマ表示装置の輝度は年々向上している(〜450 cd/m²)とはいえ直視型電子管カラーTVのそれ(ヒーク輝度 600〜1000 cd/m²)に比して低く、さらなる発光効率、輝度の向上が望まれる。加えて赤色発光の色度不足のため、NTSC方式の赤色原点に近い発光色を持つ赤色発光蛍光体が期待されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 3価のユーロビウムで付活した希土類元素を主成分とする燐・ハナジ"ン酸塩蛍光体において特定希土類元素の組み合わせ、燐とハナジ"ウムの比およびユーロビウム濃度の最適化を行うことにより、発光効率の高い蛍光体を見出し、本発明に至った。

【0006】 本発明の蛍光体は、紫外線を主成分とする励起下で発光する組成式

(Y1-a-bGdaEub)(PcV1-c)04

ここで、 $0 < a \leq 0.9$

$0.03 \leq b \leq 0.6$

$0 < c \leq 0.95$

で表される赤色発光蛍光体であって、UCS色度座標上におけるNTSC方式の赤色原点($x=0.67, y=0.33$)を基準とした色差比較において、上記赤色発光蛍光体の発光色の色度点との色差が0.035以下であることを特徴とする。

【0007】 また、この蛍光体を用いて赤色蛍光膜を構成することにより、赤色の改良されたフ・ラスマ表示装置、希力"ス放電発光装置を実現できる。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明者等は先に提案したLn(P₀Y04:Eu)蛍光体(但し、LnはY, Scおよび原子番号57〜62そして64〜71番の希土類元素またはIIIB族元素の中から選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。)の発光効率をさらに向上させるための検討を行った結果、燐とハナジ"ウムとの比および、Eu濃度をある特定の範囲とすることにより、また特にLnをYとGdの組み合わせとし、かつ特定のGd濃度範囲の場合に、より高い発光効率を有する蛍光体を得ることが出来た。さらに、本蛍光体をフ・ラスマ表示装置の赤色成分として用いることにより、色再現範囲の広い、かつ白色輝度の高いフ・ラスマ表示装置を得ることが出来た。

【0009】 図1はY0.96-aGdaEu0.04(P0.8V0.2)04蛍光体においてGd含有量(a)を変えた場合の147nmキセノン共鳴線

励起下での相対発光強度を示した図である。この図から明らかなようにGd含有量が $0 < a \leq 0.9$ の範囲でY単独の場合よりも発光効率の高い蛍光体を得ることが出来る。

【0010】図2はUCS座標(U, V座標)上でのNTSC方式による赤色原点および各種赤色発光蛍光体の色度点を示した。この図から明らかなように本発明による蛍光体の色度点はほとんどのEu濃度領域 $b \leq 0.03$ においてY203:Euおよび(Y, Gd)803:Euのそれよりも赤色原点により近い位置にあり、従って色再現範囲が拡大することが明らかである。このとき、色差は0.035以下であり、好ましくは0.033以下、より好ましくは0.025以下である。

【0011】図3は(Y, Gd)1-b Eu_b(P_{0.65}W_{0.35})04蛍光体の発光色度点のNTSC方式における赤色原点からの相対色差値のEu濃度(b)依存性をY203:Euを基準として示した一例である。この図から明らかなようにEu濃度が $b = 0.03$ 以上でY203:Euの相対色差値より小さい値を示しており、特に $b = 0.1$ 以上のEu濃度ではY203:Euの約1/2の色差値であり、より赤色原点に近い発光色を有する蛍光体である。

【0012】図4は(1)(Y, Gd)1-bEu_b(P, V)04蛍光体の発光強度のEu濃度依存性(曲線1)、および(2)フラスマ表示装置用三色蛍光体の組み合わせ(青色発光蛍光体; BaMgAl10017:Eu, 緑色発光蛍光体; Zn2SiO₄:Mn, 赤色発光蛍光体; Y203:Eu)に対し、この組み合わせの中で、赤色発光蛍光体として本発明による(Y, Gd)1-bEu_b(P, V)04を用いた場合との比較において、従来蛍光体の組み合わせの場合と同一白色点(X:0.31, Y:0.316)および輝度を出すために必要な当該赤色蛍光体の発光強度のEu濃度依存性(曲線2)を示した。この図から明らかなようにEu濃度が $0.03 \leq b \leq 0.6$ の範囲で本蛍光体の発光強度は必要発光強度を大きく上回っていることが判る。

【0013】図5は(Y_{0.46}Gd_{0.54}Eu_{0.04})(PcV1-c)04蛍光体においてPの含有量(c)を変えた場合の、147nmキセノン共鳴励起下での発光強度を $c=0$ の蛍光体のそれを100として相対値で示した図である。この図から明らかなように $0 < c \leq 0.9$ の領域で $c=0$ 即ち(Y_{0.46}Gd_{0.54}Eu_{0.04})V04の発光強度を上回る蛍光体を得ることができた。

【0014】なお、本発明に係わるフラスマ表示装置の表示ハネルを構成する放電セルの構造の一例を図6に示した。蛍光体は本セル中でのキセノンカス・フラスマ放電により放出される紫外線(147nm)により励起され赤、緑そして青色の蛍光を発する。

【0015】次に、本発明の代表的蛍光体の合成方法を示す。

【0016】蛍光体原料としては

酸化イットリウム、燐酸イットリウム等のイットリウム化合物
酸化カトリニウム、燐酸カトリニウム等のカトリニウム化合物
酸化ユーロビウム、燐酸ユーロビウム、燐酸ユーロビウム等のユーロビウム化合物

第一、第二および第三燐酸アンモニウム等の燐化合物
五酸化ハナジウム、ハナジウム酸アンモニウム等のハナジウム化合物

炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物

を用い、これらの各原料を組成式に従って秤量、採取し湿式または乾式で充分良く混合する。なお、希土類原料は其法原料を用いてもよい。この混合物を溶融アルミナルツボ等の耐熱容器に充填し、中性雰囲気ないし真空等の酸化性雰囲気中で1000~1600℃の温度で焼成する。この焼成物は粉碎後、アルカリ性水溶液(場合によっては酸性水溶液も併用する)による洗浄を経て水洗、乾燥を行ない、本発明の赤色発光蛍光体を得る。

【0017】以下、本発明の実施例を説明する。

【0018】実施例1

表1に、最適Gd濃度を求める目的で合成した赤色発光蛍光体(試料1~3)の組成および特性を示した。

【0019】

【表1】

試料番号	組成式	発光効率(%)
試料1	(Y _{0.46} Gd _{0.54} Eu _{0.04})V04	77
試料2	(Y _{0.46} Gd _{0.54} Eu _{0.04})V04	77
試料3	(Y _{0.46} Gd _{0.54} Eu _{0.04})V04	77
比較試料1	(Y _{0.46} Gd _{0.54} Eu _{0.04})V04	77
比較試料2	(Y _{0.46} Gd _{0.54} Eu _{0.04})V04	77

【0020】このうち試料1の蛍光体は次のように合成した。即ち、

Y203 34.33g (NH₄)₂HP04 46.44g
Gd2O₃ 14.50g V2O₅ 8.00g
Eu2O₃ 2.82g Na₂CO₃ 3.77g
上記原料を充分に良く混合して後、アルミナルツボに充填し、真空中、1250℃で5時間焼成した。得られた焼成物は粉碎、篩別後、2wt%(NH₄)₂CO₃水溶液洗浄、水洗、乾燥を行って蛍光体を得た。この蛍光体のキセノン共鳴励起(147nm)励起下での発光強度はGdを含まない蛍光体、Y_{0.96}Eu_{0.04}(P_{0.8}W_{0.2})04(比較試料1)のそれに対し177%と高い発光強度を示した。同様に試料2および3の蛍光体を合成した。これらの蛍光体のキセノン共鳴励起(147nm)励起下での発光強度はそれぞれ187%, 183%と高い値を示した。また、Gd単独の場合の蛍光体(比較試料2)の輝度は96%であった。以上の結果を当該蛍光体の発光強度のGd含有量依存性として示したのが図1である。この図から明らかなようにGdの有効範囲は $0 < a \leq 0.9$ であることがわかる。

【0021】実施例2

表2に、最適Eu濃度を求める目的で合成した赤色発光蛍光体(試料4~8)の組成および特性を示した。

【0022】

【表2】

表 2

試料番号	組成式	蛍光強度	CIE色座標 (明度)		
			L	a	b
試料 4	Y _{0.45} Gd _{0.45} Eu _{0.10} (P _{0.35} VO _{0.25})O ₄	130	0.444	0.351	0.49
試料 5	Y _{0.45} Gd _{0.45} Eu _{0.10} (P _{0.35} VO _{0.25})O ₄	150	0.451	0.352	0.49
試料 6	Y _{0.45} Gd _{0.45} Eu _{0.10} (P _{0.35} VO _{0.25})O ₄	150	0.455	0.352	0.49
試料 7	Y _{0.25} Gd _{0.25} Eu _{0.20} (P _{0.65} VO _{0.35})O ₄	135	0.461	0.352	0.49
試料 8	Y _{0.25} Gd _{0.25} Eu _{0.20} (P _{0.65} VO _{0.35})O ₄	125	0.461	0.352	0.49
従来試料 1	Y ₂ Eu _{0.10} O ₄	100	0.442	0.355	0.49
NTSC 方式			0.47	0.352	0.49

【0023】これらの蛍光体のキセノン共鳴線(147nm)励起下での発光特性も表2に併載した。発光強度はY₂O₃:Eu 蛍光体(従来試料1)のそれを100として他を示した。また、これらの蛍光体のCIE 1931 XYZ 表色系での色度(X, Y)を、色差を比較できる等色度UCS色座標のUV値に変換して示した。以上の結果を図2にCIE 1960 UCS色座標上におけるNTSC方式による赤色原点および各種赤色蛍光体の色度点比較として、また図3は(Y, Gd)1-b Eu_{0.10}(P, V)O₄蛍光体のNTSC方式・赤色原点からの相対色差値のEu濃度依存性として示した。そして、図4に発光強度のEu濃

度依存性を示した。本実施例による蛍光体は発光強度も高く、かつNTSC赤色原点からの色差が小さく、より赤色原点に近く、色再現範囲が拡大していることを示している。これらの結果から本発明による蛍光体のEu濃度の最適値は0.03≦b≦0.6の範囲にあることが判る。

【0024】実施例3

表3に、最適P濃度を求める目的で合成した赤色蛍光体(試料9~12)の組成および特性を示した。

【0025】

【表3】

試料番号	組成式	相対色差値
試料 9	Y _{0.96} Gd _{0.04} Eu _{0.10} (P _{0.80} VO _{0.20})O ₄	177
試料 10	Y _{0.96} Gd _{0.04} Eu _{0.10} (P _{0.80} VO _{0.20})O ₄	150
試料 11	Y _{0.96} Gd _{0.04} Eu _{0.10} (P _{0.80} VO _{0.20})O ₄	177
試料 12	Y _{0.96} Gd _{0.04} Eu _{0.10} (P _{0.80} VO _{0.20})O ₄	5
従来試料 1	Y ₂ Eu _{0.10} O ₄	100

【0026】これらの蛍光体のキセノン共鳴線(147nm)励起下での発光特性も表3に併載した。これらの蛍光体の発光強度はY_{0.96}Eu_{0.04}VO₄蛍光体(比較試料3)のそれに対しそれぞれ27% 75% 50%高い値を示した。以上の結果をまとめて図5に発光強度のP濃度依存性として示した。Pの濃度は0<c≦0.95の範囲で有効であることが判る。

【0027】実施例4

カラーフ・ラス・マ表示装置の表示ハ・ネルの製作例を示す。三色蛍光体として従来材料即ち、赤色蛍光蛍光体としてY₂O₃:Eu、緑色蛍光蛍光体としてZn₂SiO₄:Mn、そして青色蛍光蛍光体としてBaMgAl₁₀O₁₇:Euとを使用した場合に対し、この中赤色蛍光蛍光体として本発明に依る蛍光体を組み合わせた場合について比較を行った。図4には従来蛍光体の組み合わせにより白色(X=0.31, Y=0.316)を出す場合に比較し、本蛍光体を組み合わせた場合の白色を出すに必

要な赤色蛍光蛍光体の発光強度を各Eu濃度の関係として示した(図中、曲線(2))。また、同様に本発明に依る蛍光体の発光強度も示した(図中、曲線(1))。この図から明らかなように例えば、Eu濃度がc=0.15では発光強度が従来蛍光体(Y₂O₃:Eu)のその94%であれば充分である。しかるに実際には150%の発光強度を有しており表示ハ・ネルのさらなる輝度向上が可能である。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、発光効率、輝度が高く色純度の良いフ・ラス・マ表示装置、希ガス放電発光装置を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】組成式 Y_{0.96}-sGd_aEu_{0.04}(P_{0.80}VO_{0.20})O₄ においてGd含有量(a)に対する当該蛍光体のキセノン共鳴線(147nm)励起下での相対発光強度との関係を示す図である。

【図2】UCS色座標上におけるNTSC方式での赤色原点

および各種赤色蛍光蛍光体それぞれの色度点を示す図である。

【図3】(Y,Gd)1-bEu_b(P,V)O₄ 蛍光体のNTSC方式・赤色原点からの相対色度差のEu濃度依存性を示す図である。

【図4】(Y,Gd)1-bEu_b(P,V)O₄ 蛍光体の発光強度のEu濃度依存性(曲線1)および三色基準 蛍光体の組み合わせ(青色蛍光蛍光体; BaMgAl10O₁₇:Eu, 緑色蛍光蛍光体; Zn₂SiO₄:Mn, 赤色蛍光蛍光体; Y₂O₃:Eu)に対し、この中赤色蛍光蛍光体として(Y,Gd)1-bEu_b(P,V)O₄ 蛍光体を用いた場合の、同一白色点(X=0.31,Y=0.316)および輝度を出すために必要な当該赤色蛍光蛍光体の発光強度のEu濃

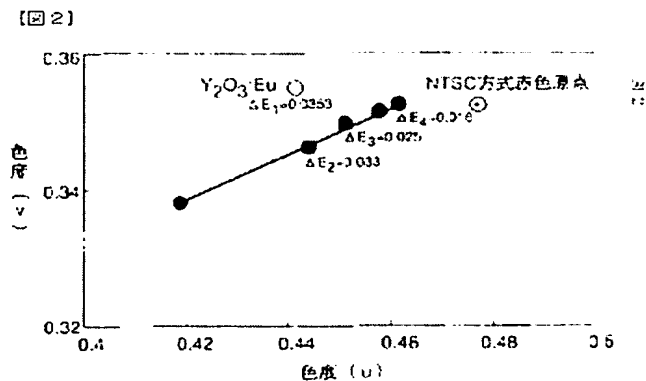
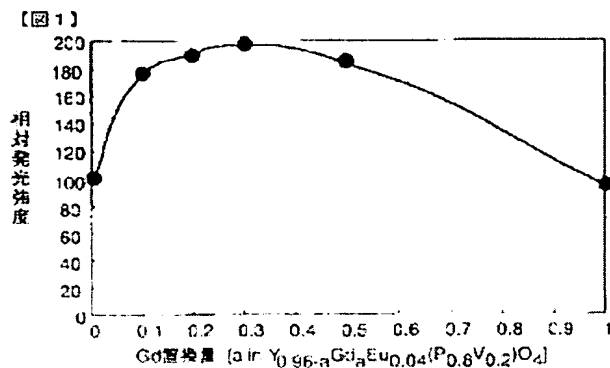
度依存性(曲線2)を示す図である。

【図5】組成式 Y_{0.46}Si_{0.54}Eu_{0.04}(P_{0.6}V_{0.4})O₄ においてP含有量(o)に対する当該蛍光体のキセノン共鳴線(147nm)励起下での相対発光強度との関係を示す図である。

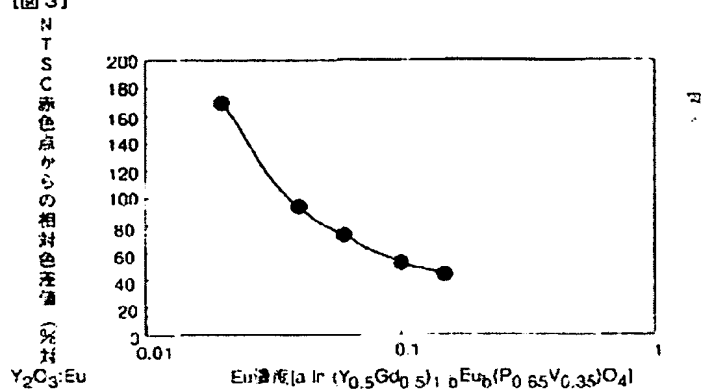
【図6】フラスコマ表示装置の表示パネルを構成する放電セルの構造図である。

【符号の説明】

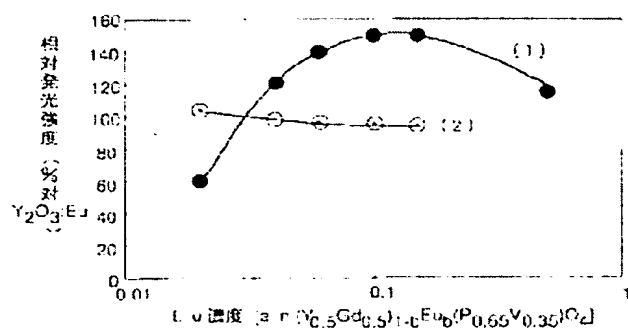
1…前面板、2…陽極、3…抵抗、4…表示陽極母線、5…補助陽極母線、6…陰極、7…赤色蛍光膜、8…緑色蛍光膜、9…青色蛍光膜、10…陰極、11…前面板。



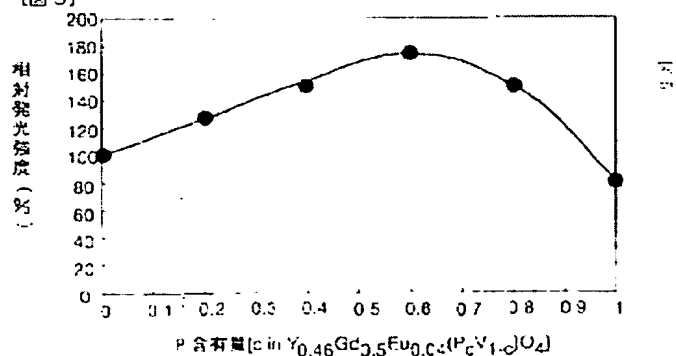
【図3】



【図4】



【図5】



【圖 5】

圖 6

